

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】 特開平 6-240583	(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 240583
(43) 【公開日】 平成 6 年 (1994) 8 月 30 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1994 (1994) August 30 days
(54) 【発明の名称】 皮革様シートの製造方法	(54) [Title of Invention] MANUFACTURING METHOD OF LEATHER-LIKE SHEET
(51) 【国際特許分類第5版】 D06N 3/00 DAA 8 016-4F 3/18 DAF 8016-4F	(51) [International Patent Classification 5th Edition] D06N 3/00 DAA 8016-4F 3/18 DAF 8016-4F
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 2	[Number of Claims] 2
【出願形態】 FD	[Form of Application] Floppy disk
【全頁数】 7	[Number of Pages in Document] 7
(21) 【出願番号】 特願平 5-48744	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 5 - 48744
(22) 【出願日】 平成 5 年 (1993) 2 月 16 日	(22) [Application Date] 1993 (1993) February 16 day
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 000215877	[Applicant Code] 000215877
【氏名又は名称】 帝人コードレ株式会社	[Name] TEIJIN LTD. (DB 69-054-0885) CODE KK
【住所又は居所】 大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号	[Address] Osaka City Chuo-ku Minamihommachi 1-6-7
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 木村 英世	[Name] Kimura Hideyo
【住所又は居所】 広島県三原市円一町 1834 番地 帝人コードレ株式会社三原工場内	[Address] Inside of Hiroshima Prefecture Mihara City Enichi-chō 1834 Teijin Ltd. (DB 69-054-0885) code KK Mihara factory
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 鈴木 義行	[Name] Suzuki Yoshiyuki
【住所又は居所】 島根県大田市長久町長久イ 446 コードレ化成株式会社内	[Address] Inside of Shimane Prefecture Taejon City Nagahisa town Nagahisa I 446 code transformation KK
(74) 【代理人】	(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

## (57) 【要約】

【目的】 本発明の目的はソフトな触感と優れた皮革様外観を有し、層間剥離強度が高く、実用耐久性に優れた皮革様シートの製造方法を提供することである。

【構成】 絡合繊維質基材に高分子弾性体（A）を塗布し、高分子弾性体（B）を塗布する前に、処理剤（F）を基材重量に対し80～250%含ませ、基材厚さの80%以下に圧縮したのち圧縮が回復する前に直ちに高分子弾性体（B）を塗布することを特徴とする皮革様シートの製造方法。

## 【特許請求の範囲】 |

【請求項1】 繊維質基材と高分子弾性体（A）とからなる複合基材の一面に高分子弾性体（B）からなる被覆層を設けてなる皮革様シートを製造する方法において、0.4デニール以下の極細繊維の複数本が結合成分により集束された極細集束繊維からなる絡合繊維質基材に、

- 1) 高分子弾性体（A）の溶液又は分散液を処理し、
- 2) 繊維質基材と高分子弾性体（A）とを実質的に非接合状態になるように凝固させ、|
- 3) その後、極細集束繊維の結合成分を除去した後、
- 4) 高分子弾性体（A）と高分子弾性体（B）とにたいしては溶解又は膨潤性を有し、繊維質基材の極細繊維成分には非溶剤である有機溶剤（D）と、高分子弾性体（A）、高分子弾性体（B）及び繊維質基材の極細繊維成分には非溶剤である液体（E）とを、高分子弾性体（A）と高分子弾性体（B）とを溶解することなく体積膨潤度が3～50%となるように混合した処理剤（F）を該基材に基材重量に対し80～250%含ませ、
- 5) 次いで、該基材を基材厚さの80%以下に圧縮したのち圧縮が回復する前に直ちに高分子弾性体（B）の溶液又は分散液を処理し凝固させる、ことを特徴とする皮革様シートの製造方法。

## (57) [Abstract]

[Objective] Objective of this invention soft feel has leatherlike external appearance which is superior, it is to offer manufacturing method of leather-like sheet where delamination intensity is high, is superior in practical durability.

[Constitution] Before applying polymer elastomer (A) to interlocking fibrous substrate, applying polymer elastomer (B), treatment agent (F) after compressing in 80% or lower of 80 to 250% implication and substrate thickness, vis-a-vis substrate weight before compression recovers, manufacturing method of the leather-like sheet which designates that at once polymer elastomer (B) is applied as feature.

## [Claim(s)]

[Claim 1] Providing coating layer which consists of polymer elastomer (B) in one surface of the composite base material consisting of fibrous substrate and polymer elastomer (A) regarding to method which produces leather-like sheet which becomes, multiple of extremely thin fiber of the 0.4 denier or less with connection component converging in interlocking fibrous substrate which consists of ultrafine converging fiber which is done,

- 1) solution or dispersion of polymer elastomer (A) is treated,
- 2) in order substantially to become unjoined state, solidification doing the fibrous substrate and polymer elastomer (A),
- 3) after that, after removing connection component of ultrafine converging fiber,
- 4) in polymer elastomer (A) and polymer elastomer (B) it possesses dissolving or swelling characteristic very, in extremely thin fiber component of fibrous substrate in extremely thin fiber component of the organic solvent (D) and polymer elastomer (A), polymer elastomer (B) and fibrous substrate which are a nonsolvent the liquid (E) which is a nonsolvent, in order for volume degree of swelling to become 3 to 50% without melting with polymer elastomer (A) and polymer elastomer (B), treatment agent (F) which is mixed in said substrate vis-a-vis substrate weight 80 to 250% implication,

Manufacturing method of leather-like sheet where 5) next, after compressing the said substrate in 80% or lower of substrate thickness, before compression recovers, it treats solution or dispersion of polymer elastomer (B) at once and solidification does, designates thing as feature.

【請求項 2】 請求項 1 記載の皮革様シートの製造方法において、絡合繊維質基材に高分子弾性体（A）の溶液又は分散液を処理する前に、予め高分子弾性体（A）と繊維との接合を妨げる処理剤（C）を処理することを特徴とする皮革様シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はソフトな触感と優れた皮革様の外観をもち、層間剥離強度が高く実用耐久性に優れた皮革様シートの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術及び問題点】 人工皮革は天然皮革の代替材料として開発され、シューズ、スポーツ用ボール、バッグ、衣料などの用途に広く使用されてきた。 |

【0003】 しかしながら、これらの用途に使用される材料としては、その用途に必要な特性を十分に備えてはいなかった。特に、革らしいソフトな触感と外観及び層間剥離強度が高く実用強度に優れた皮革様シートにおいてはまだ十分なものではなかった。

【0004】 これらの性質を改良する方法として、使用する繊維質基材の繊維に極細繊維あるいは極細繊維の集束繊維からなる布帛にポリウレタン弾性樹脂を含浸処理せしめる方法、極細繊維形成性繊維ポリウレタン弾性樹脂で含浸処理し、凝固した後極細繊維形成繊維成分を被覆する成分を除去して極細繊維成分とポリウレタン樹脂とからなるシートを製造する方法などが開発されてきているがまだ満足できるレベルには至ってはいない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、ソフトな触感と優れた皮革様の外観を有し、層間剥離強度が高く、実用耐久性に優れた皮革様シートの製造方法を提供することを目的とするものである。 |

【0006】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、「

[Claim 2] Before treating solution or dispersion of polymer elastomer (A) in interlocking fibrous substrate in manufacturing method of the leather-like sheet which is stated in Claim 1, manufacturing method of leather-like sheet which designates that treatment agent (C) which beforehand obstructs connecting with the polymer elastomer (A) and fiber is treated as feature.

【Description of the Invention】

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention is something regarding manufacturing method of leather-like sheet where the delamination intensity is superior highly in practical durability soft feel with the external appearance of leatherlike which is superior.

[0002]

[Prior Art and problem] Artificial leather was developed shoes and ball for sports, was widely used for bag and clothing or other application as substitute material of natural leather.

[0003] But, characteristic which is necessary for application as material which is used for these application, making provision for fully it was not. Still especially, regarding leather-like sheet where soft feel and external appearance and delamination strength which leather seem are superior highly in practical strength they were not sufficient ones.

[0004] In cloth which consists of converging fiber of extremely thin fiber or extremely thin fiber in the fiber of fibrous substrate which is used as method which improves these property, method impregnation process of doing polyurethane elastic resin. impregnation process it does with extremely thin fiber formability fiber polyurethane elastic resin, solidification after doing, it removes the component which covers extremely thin fiber formation fiber component and extremely thin fiber component and the method etc which produces sheet which consists of polyurethane resin have been developed, but still it can be satisfied to level which it has not reached.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention] This invention soft feel has external appearance of leatherlike which is superior, it is something which designates that manufacturing method of leather-like sheet where the delamination intensity is high, is superior in practical durability is offered as the objective.

[0006]

[Means to Solve the Problems] As for namely, this invention, "

繊維質基材と高分子弾性体（A）とからなる複合基材の一面に高分子弾性体（B）からなる被覆層を設けてなる皮革様シートを製造する方法において、0.4デニール以下の極細纖維の複数本が結合成分により集束された極細集束纖維からなる絡合纖維質基材に、

- 1) 高分子弾性体（A）の溶液又は分散液を処理し、
- 2) 繊維質基材と高分子弾性体（A）とを実質的に非接合状態になるように凝固させ、
- 3) その後、極細集束纖維の結合成分を除去した後、
- 4) 高分子弾性体（A）と高分子弾性体（B）とにたいしては溶解又は膨潤性を有し、纖維質基材の極細纖維成分には非溶剤である有機溶剤（D）と、高分子弾性体（A）と高分子弾性体（B）及び纖維質基材の極細纖維成分には非溶剤である液体（E）とを、高分子弾性体（A）と高分子弾性体（B）とを溶解することなく体積膨潤度が3～50%となるように混合した処理剤（F）を該基材に基材重量に対し80～250%含ませ、
- 5) 次いで、該基材を基材厚さの80%以下に圧縮したのち圧縮が回復する前に直ちに高分子弾性体（B）の溶液又は分散液を処理し凝固させる、ことを特徴とする皮革様シートの製造方法」である。

【0007】本発明の0.4デニール以下の極細纖維の複数本が結合成分により集束された極細集束纖維からなる絡合纖維質基材とは、極細集束纖維を公知の不織布製造装置を使用して作成した絡合纖維不織布を指すものである。

【0008】ここで、極細集束纖維とは、溶剤溶解性の異なる纖維形成性高分子重合体を複合紡糸、混合紡糸などの方法により極細纖維を形成しうる成分を他の結合成分で集束させたものである。また、不織布製造装置としてはカード、ランダムウエバー、ニードルロッカールーム、液流絡合等の装置がある。।

【0009】極細集束纖維を形成する纖維形成性高分子重合体の具体例としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン1.2などのポリアミド、ポリエチレンテレフタ

提供する被覆層が複合基材の1面に纖維質基材と高分子弾性体（A）からなる被覆層を設けてなる皮革様シートを製造する方法において、0.4デニール以下の極細纖維の複数本が結合成分により集束された極細集束纖維からなる絡合纖維質基材に、

- 1) solution or dispersion of polymer elastomer (A) is treated,
- 2) in order substantially to become unjoined state, solidification doing the fibrous substrate and polymer elastomer (A),
- 3) after that, after removing connection component of ultrafine converging fiber,
- 4) in polymer elastomer (A) and polymer elastomer (B) it possesses dissolving or swelling characteristic very, in extremely thin fiber component of fibrous substrate in extremely thin fiber component of the organic solvent (D) and polymer elastomer (A) and polymer elastomer (B) and fibrous substrate which are a nonsolvent the liquid (E) which is a nonsolvent, in order for volume degree of swelling to become 3 to 50% without melting with polymer elastomer (A) and polymer elastomer (B), treatment agent (F) which is mixed in said substrate vis-a-vis substrate weight 80 to 250% implication,

Manufacturing method of leather-like sheet where 5) next, after compressing the said substrate in 80% or lower of substrate thickness, before compression recovers, it treats solution or dispersion of polymer elastomer (B) at once and solidification does, designates thing as feature " is.

[0007] Interlocking fibrous substrate which consists of ultrafine converging fiber which converging is done is something which points to interlocking fiber nonwoven fabric which using nonwoven fabric production equipment of the public knowledge, drew up ultrafine converging fiber multiple of extremely thin fiber of 0.4 denier or less of the this invention with connection component.

[0008] Here, ultrafine converging fiber component which can form extremely thin fiber forming ability polymer where the solvent solubility differs with multicomponent spinning and blending and spinning or other method is something which the converging is done in other connection component. In addition, card and random bar, there is a needle locker loom and a fluid flow interlocking or other equipment as nonwoven fabric production equipment.

[0009] nylon 6, nylon 66, nylon 12 or other polyamide, polyethylene terephthalate and polybutylene terephthalate or other polyester are desirable as embodiment of fiber forming

レート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステルが好ましい。これらと溶剤溶解性の異なる高分子重合体としては、前記ポリアミド、ポリエステルに加えポリエチレン、ポリプロピレン、高分子量ポリエチレングリコール、ポリスチレン、ポリアクリレートなどが挙げられ、使用する溶剤又は薬品にたいして溶解性の異なる組み合わせとする。

【0010】本発明においては得られた繊維質基材に、後に処理する高分子弾性体（A）と繊維との接合を妨げる処理剤（C）を処理することが好ましい。

【0011】ここで、処理剤（C）とは、処理後の繊維質基材の繊維表面を疎水性又は親水性にするものである。繊維表面を疎水性にするものとしては、ハイドロジエンポリシロキサン、メチルハイドロジエンポリシロキサン、パーフロロアルキル基を有するアルコール、アミン、カルボン酸など活性水素をもつ化合物と有機ジイソシアネート、アミン変性ジメチルポリシロキサンあるいはイソシアネート基をもつプレポリマーと反応させた化合物などが挙げられる。

【0012】好ましくは、上記ハイドロジエンポリシロキサン又はメチルハイドロジエンポリシロキサン成分を主成分とする分散液又は有機溶剤溶液に有機酸亜鉛、有機酸コバルト、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレートなどの有機酸錫等有機金属を触媒として添加したものが用いられる。

【0013】繊維表面を親水性にするものとしては、ポリプロピレンオキサイド・ポリオキシエチレンオキサイドブロック共重合物又はこれらと有機ジイソシアネートと反応させたもの等が挙げられる。

【0014】これら処理剤（C）は、高分子弾性体（A）を処理する前に予め繊維質基材に処理することにより、繊維と高分子弾性体（A）とが直接接合することを妨げる役割を果たし、最終的に得られる皮革様シートの風合が向上するものである。処理剤（C）は有機溶剤溶液又は分散液として処理し、処理剤（C）の有効成分として0.1～10%付着させる。

【0015】次に繊維質基材に処理する高分子弾性体（A）は、ポリウレタンエラストマー、ポリウレアエラストマー、ポリウレタン・ウレアエラストマー、ポリアクリル酸樹脂、アクリロニトリル・ブタジエンエラストマー、ステレン・ブタジエンエラストマーなどである。好ましくはポリウレタンエラストマー、ポリウレアエラストマー、ポリウレタン・ウレアエラストマーである。これらのエラストマーは、平均分子量500～4000のポリエーテルグリコール、ポリエステル・エーテルグリコール、ポリカプロラクングリコール、ポリカーボネ

ability polymer which forms ultrafine converging fiber. These and as polymer where solvent solubility differs, you can list thepolyethylene, polypropylene, high molecular weight polyethylene glycol, polystyrene and polyacrylate etc theaforementioned polyamide, in addition to polyester, you make thecombination where solubility differs to solvent or chemical which isused very.

【0010】Regarding to this invention, in fibrous substrate which it acquires, polymer elastomer (A) which is treated afterwards it is desirable to treat treatment agent (C) which obstructs connecting with fiber.

【0011】Here, treatment agent (C) fiber surface of fibrous substrate after treating is something which is made hydrophobicity or hydrophilicity. active hydrogen you can list compound and organic diisocyanate and reacts with the prepolymer which has amine modified dimethyl polysiloxane or isocyanate group compound which etc such as alcohol, amine and carboxylic acid which possess hydrogen polysiloxane, methyl hydrogen polysiloxane and the perfluoroalkyl group as designates fiber surface as hydrophobicity, have.

【0012】It can use those which add organometal such as organic acid zinc, organic acid cobalt, dibutyl tin dilaurate and dibutyl tin maleate or other organic acid tin in aqueous dispersion or organic solvent solution which designates preferably, the abovementioned hydrogen polysiloxane or methyl hydrogen polysiloxane component as main component as catalyst.

【0013】polypropylene oxide \* polyoxyethylene oxide block copolymer or these and you can list those etc which react with the organic diisocyanate as designates fiber surface as hydrophilicity.

【0014】These treatment agent (C) before treating polymer elastomer (A), carry out role which obstructs fact that connect with fiber and polymer elastomer (A) directly by treating beforehand in fibrous substrate, finally it is something where the texture of leather-like sheet which is acquired improves. treatment agent (C) treats organic solvent solution or as aqueous dispersion, 0.1 to 10% deposits as the active ingredient of treatment agent (C).

【0015】Polymer elastomer (A) which is treated next in fibrous substrate, is polyurethane elastomer, polyurea elastomer, the polyurethane \* urea elastomer, polyacrylic acid resin, acrylonitrile \* butadiene elastomer and styrene \* butadiene elastomer etc. It is a preferably polyurethane elastomer, a polyurea elastomer and a polyurethane \* urea elastomer. These elastomer polyether glycol of average molecular weight 500 to 4000, polymer glycol of at least 1 kind which is chosen from polyester \* ether glycol, polycaprolactone glycol and polycarbonate glycol etc, are something which reacting, acquires

ートグリコール等から選ばれた少なくとも1種のポリマー、4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネートなどの有機ジイソシアネート、及び低分子グリコール、ジアミン、ヒドラジン、有機酸ヒドラジド、アミノ酸ヒドラジドなどのヒドラジン誘導体から選ばれた鎖伸張剤を反応させて得られたものである。

【0016】纖維質基材は、高分子弾性体（A）の有機溶剤溶液又は分散液（水性エマルジョンを含む）を処理した後、高分子弾性体（A）を纖維質基材の空隙に凝固させる。凝固させる具体的方法は、公知の湿式凝固法あるいは乾式凝固法のいずれによってもよい。本発明において、あらかじめ纖維質基材の纖維に高分子弾性体（A）との接合を防止する処理剤（C）を付着させてある場合、纖維質基材の纖維と高分子弾性体（A）とは適度な空隙をもって非接合状態に凝固することができる。

【0017】次に纖維質基材の極細集束纖維の結合成分を溶解除去する。結合成分がポリアミドの場合、アルカリ土類金属塩と低級アルコールの混合液あるいはガラ酸などを用いることができ、ポリエステルの場合、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ水溶液、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリアクリレートなどの場合、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの溶剤を用いることができる。

【0018】次にこの基材の表面に高分子弾性体（B）からなる表面被覆層を形成する。ここで用いる高分子弾性体（B）としてはポリウレタンエラストマーを主とするものが好ましく、具体的には平均分子量500～4000のポリエーテルグリコール、ポリエステル・エーテルグリコール、ポリカプロラクトングリコール、ポリカーボネートグリコール等から選ばれた少なくとも1種のポリマーグリコール、4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネートなどの有機ジイソシアネート、及び低分子グリコール、ジアミン、ヒドラジン、有機酸ヒドラジド、アミノ酸ヒドラジドなどのヒドラジン誘導体から選ばれた鎖伸張剤を反応させて得られたものであり、イソシアネートにもとづく窒素含有率が3～6.5%の範囲のものである。またこれらポリウレタンエラストマーとアミノ酸樹脂、ポリアミド樹脂、シリコン樹脂などと共に重合したものなども選定することができる。

【0019】本発明では、前記した高分子弾性体（A）を処理した後に極細集束纖維の結合成分を除去した基材に、処理剤（F）を該基材に基材重量に対し80～25

chain drawing agent which is chosen from the 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, xylene diisocyanate, toluene diisocyanate, dicyclohexyl methane diisocyanate, isophorone diisocyanate or other organic diisocyanate, and the low molecular weight glycol, diamine, hydrazine, organic acid hydrazide and amino acid hydrazide or other hydrazine derivative.

[0016] After treating organic solvent solution or dispersion (a aqueous emulsion is included.) of polymer elastomer (A), polymer elastomer (A) solidification it does the fibrous substrate, in gap of fibrous substrate. Concrete method which solidification is done, wet type coagulation method of public knowledge or with which of dry type coagulation method is possible. Regarding to this invention, when treatment agent (C) which beforehand prevents connecting with polymer elastomer (A) in fiber of fibrous substrate it deposits, the solidification is possible to unjoined state fiber and polymer elastomer (A) of fibrous substrate with suitable gap.

[0017] Connection component of ultrafine converging fiber of fibrous substrate dissolution and removal is done next. When connection component is polyamide, alkaline earth metal salt and be able to use mixed solution or formic acid etc of lower alcohol, when it is a polyester, in case of sodium hydroxide, potassium hydroxide or other aqueous alkali solution, polyethylene, polystyrene and polyacrylate or other, the benzene, toluene and xylene or other solvent can be used.

[0018] Surface coating layer which consists of polymer elastomer (B) next in surface of this substrate is formed. Those which make polyurethane elastomer main as polymer elastomer (B) which is used here desirable, polymer glycol of at least 1 kind which polyether glycol of average molecular weight 500 to 4000, is chosen concretely from polyester \* ether glycol, polycaprolactone glycol and polycarbonate glycol etc, it is something which reacting, acquires chain drawing agent which is chosen from 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, xylene diisocyanate, toluene diisocyanate, dicyclohexyl methane diisocyanate, isophorone diisocyanate or other organic diisocyanate, and low molecular weight glycol, diamine, hydrazine, organic acid hydrazide and amino acid hydrazide or other hydrazine derivative, then nitrogen content which is based on isocyanate is something of range of 3 to 6.5%. In addition it can select also these polyurethane elastomer and those etc which are copolymerized with amino acid resin, polyamide resin and silicon resin etc.

[0019] With this invention, before after treating polymer elastomer (A) which was inscribed in the substrate which removes connection component of ultrafine converging fiber, the 80 to

0%含ませ、次いで該基材を基材厚さの80%以下に圧縮したのち、圧縮が回復する前に直ちに高分子弾性体（B）の溶液又は分散液を処理し凝固させる。

【0020】ここで、処理剤（F）とは、高分子弾性体（A）及び高分子弾性体（B）に対しては溶解又は膨潤性を有し纖維質基材の極細集束纖維には非溶剤である有機溶剤（D）と、高分子弾性体（A）、高分子弾性体（B）及び纖維質基材の極細集束纖維には非溶剤である溶剤（E）とを、高分子弾性体（A）及び高分子弾性体（B）を溶解することなく体積膨潤度が3～50%となるように混合したものである。

【0021】処理剤（F）を構成する有機溶剤（D）と溶剤（E）との組み合わせの具体例は、高分子弾性体（A）が芳香族イソシアネート系ポリウレタンエラストマーの場合、有機溶剤（D）はジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどであり、溶剤（D）は水又はメタノール、エタノール、プロパノールなどの低級アルコールなどである。有機溶剤（D）と溶剤（E）の混合比率は、高分子弾性体（A）及び高分子弾性体（B）に対して溶解することなく体積膨潤度が3～50%、好ましくは8～40%であるように決める必要がある。体積膨潤度が3%以下では高分子弾性体（A）を十分に膨潤させることができず、後に高分子弾性体（B）の溶液を塗布し凝固させた際、高分子弾性体（A）を含浸した複合纖維質基材と高分子弾性体（B）からなる被覆層との密着性が不十分で層間剥離強度が低いものとなり好ましくない。一方体積膨潤度が50%を越えた場合、含浸した高分子弾性体（A）の再膠着が生じ、また被覆層として処理した高分子弾性体（B）の凝固が遅れ密度の大きい被覆層となりやすいためシートの風合が損なわれ好ましくない。

【0022】高分子弾性体（A）を含浸した複合纖維質基材を、上記処理剤（F）に浸漬するなどして該基材に処理剤（F）を該基材重量にたいして80～250%含ませる。次いで該基材を基材厚さの80%以下に圧縮した後、圧縮が回復する前に直ちに高分子弾性体（B）の溶液又は分散液を処理し凝固させる。

【0023】ここで、該基材に処理剤（F）を該基材重量に対して80～250%含ませることにより、高分子弾性体（A）を含浸させた複合纖維質基材と後に被覆層

250% it makes treatment agent (F) said substrate include vis-a-vis substrate weight, after next compressing said substrate in 80% or lower of substrate thickness, before compression recovers, it treats solution or dispersion of polymer elastomer (B) at once and the solidification does.

[0020] Here, treatment agent (F), it possesses dissolving or swelling characteristic vis-a-vis polymer elastomer (A) and polymer elastomer (B) and in ultrafine converging fiber of fibrous substrate solvent (E) which is a nonsolvent, in order for volume degree of swelling to become 3 to 50% without melting the polymer elastomer (A) and polymer elastomer (B), it is something which is mixed in ultrafine converging fiber of the organic solvent (D) and polymer elastomer (A), polymer elastomer (B) and fibrous substrate which are a nonsolvent.

[0021] As for embodiment of combination of organic solvent (D) and solvent (E) which form the treatment agent (F), when polymer elastomer (A) is aromatic isocyanate type polyurethane elastomer, as for organic solvent (D) it is a dimethylformamide, a dimethylacetamide and a dimethyl sulfoxide etc, solvent (D) with water or is methanol, the ethanol and propanol or other lower alcohol etc. mixing ratio of organic solvent (D) and solvent (E) as volume degree of swelling is 3 to 50% and the preferably 8 to 40% without melting vis-a-vis polymer elastomer (A) or polymer elastomer (B), has the necessity to decide. volume degree of swelling with 3% or lower swelling cannot do polymer elastomer (A) in fully, afterwards solution of polymer elastomer (B) applies occasion where solidification it does, adhesion of conjugate fiber quality substrate which impregnates the polymer elastomer (A) and coating layer which consists of polymer elastomer (B) being insufficient, something where delamination strength is low becomes and is not desirable. On one hand, when volume degree of swelling exceeds 50%, re-glue adhesion of polymer elastomer (A) which is impregnated occurs, solidification of polymer elastomer (B) which it treated in addition as coating layer is late and to become coating layer where density is large damages easily and texture of sheet is impaired and is not desirable.

[0022] Conjugate fiber quality substrate which impregnates polymer elastomer (A), is soaked in the above-mentioned treatment agent (F) such as doing, treatment agent (F) 80 to 250% is made to include in said substrate weight very in said substrate. Next, after compressing said substrate in 80% or lower of substrate thickness, before compression recovers, it treats solution or dispersion of polymer elastomer (B) at once and the solidification does.

[0023] Here, in said substrate adhesion of polymer elastomer (B) which it treats as coating layer it can improve in conjugate fiber quality substrate and after impregnate the polymer

として処理する高分子弾性体（B）との密着性を向上させることができる。また、該基材中の空気を処理剤（F）で置換させることにより後に該基材に高分子弾性体（B）を被覆し、これを高分子弾性体（B）の非溶剤で処理し凝固させると、基材中の空気により被覆層が浮くことを防止することができる。処理剤（F）の含有量が80%以下では空気の置換が不十分であること、250%以上では高分子弾性体（A）を含浸させた複合繊維基材と被覆した高分子弾性体（B）との間に処理剤（F）の存在量が多すぎ密着性が不十分になる。|

【0024】さらに、本発明の必須要件として高分子弾性体（B）の被覆層を形成する際、高分子弾性体（A）を含浸させた複合繊維質基材を基材厚さの80%以下、好ましくは60%以下に圧縮し圧縮が回復する前に直ちに高分子重合体（B）の溶液又は分散液を処理することが必要である。これは高分子弾性体（A）を含浸させた複合繊維質基材を圧縮し圧縮が回復する前に直ちに高分子重合体（B）の溶液又は分散液を処理することにより、高分子弾性体（B）の溶液又は分散液が該基材層に浸透し密着性を向上させるのに有効だからである。圧縮率が80%以上では高分子弾性体（A）を含浸させた複合繊維質基材と高分子重合体（B）の溶液又は分散液の処理層との間に処理剤（F）の存在量が多すぎ、かつ高分子弾性体（B）の溶液又は分散液の浸透が不十分となり密着性向上効果が十分でない。|

【0025】高分子弾性体（B）の溶液又は分散液を処理した後凝固させる具体的方法は、公知の湿式凝固法あるいは乾式凝固法のいずれによてもよいが、処理剤（F）中の有機溶剤（D）を風合を損なわずに除去するためには湿式凝固法が好ましい。|

#### 【0026】

【発明の効果】本発明方法により得られた皮革様シートは、ソフトな触感、優れた皮革様外観を有し、層間剥離強度が高く、実用耐久性に優れたものである。よって、本発明方法により得られた皮革様シートは、皮革材料としてシューズ、スポーツ用品、バッグ、衣料等の用途に有用な素材を提供するものである。

#### 【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

ISTA's Paterra(tm), Version 1.5 (There may be errors in the above translation. ISTA cannot be held liable for any detriment from its use. WWW: <http://www.intlscience.com> Tel:800-430-5727)

elastomer (A) 80 to 250 % by making include treatment agent (F) vis-a-vis said substrate weight. In addition, afterwards polymer elastomer (B) can be covered in said substrate by substituting air in said substrate with treatment agent (F), this can be treated with nonsolvent of polymer elastomer (B) and when solidification is done, fact that coating layer floats with air in substrate can be prevented. content of treatment agent (F) with 80 % or lower substitution of air is insufficient, with 250 % or higher with conjugate fiber substrate which impregnates polymer elastomer (A) and the polymer elastomer (B) which was covered amount present of treatment agent (F) to be too many the adhesion becomes insufficient.

[0024] Furthermore, when forming coating layer of polymer elastomer (B) as essential requisite of this invention, before conjugate fiber quality substrate which impregnates polymer elastomer (A) the 80 % or lower of substrate thickness, is compressed in preferably 60 % or lower and compression recovers, it is necessary at once to treat solution or dispersion of polymer (B). This compresses conjugate fiber quality substrate which impregnates polymer elastomer (A) and before compression recovers, validity in order solution or dispersion of the polymer elastomer (B) permeates to said substrate layer by at once treating solution or dispersion of the polymer (B), therefore adhesion to improve is. compression ratio with 80 % or higher amount present of treatment agent (F) is too many with the conjugate fiber quality substrate and treated layer of solution or dispersion of polymer (B) which impregnates polymer elastomer (A), at same time permeation of solution or dispersion of the polymer elastomer (B) becomes insufficient and adhesion improved effect is not fully.

[0025] After treating solution or dispersion of polymer elastomer (B), concrete method which the solidification is done, wet type coagulation method of public knowledge or with which of dry type coagulation method is possible, but organic solvent (D) in treatment agent (F) without impairing texture, to remove, in order, wet type coagulation method is desirable.

#### [0026]

[Effects of the Invention] Leather-like sheet which is acquired with this invention method soft feel, has leatherlike external appearance which is superior, it is something where delamination strength is high, is superior in practical durability. Depending, leather-like sheet which it acquires with this invention method is something which offers useful material to shoes, sports goods, bag and the clothing or other application as leather material.

#### [0027]

[Working Example(s)] Below, this invention is explained with

【0028】下記項目の測定は次の方法によつたものである。

### 【0029】(1) 体積膨潤度

高分子弹性体（A）及び高分子弹性体（B）からなる厚さ約0.15 mmのフィルムを作成する。このフィルムより10×10 cmのピースを採取し厚さを測定する。このピースの体積をV<sub>0</sub>とする。次に使用する処理剤（F）を調整し30±2°Cに調温した後、前記作成したフィルムを浸漬し10分後にフィルムのサイズ及び厚さを再度測定し体積を求めVとする。体積膨潤度を次式により求める。

$$\text{体積膨潤度} = (V - V_0) \div V_0 \times 100$$

### 【0030】(2) 基材厚さ

荷重150 g/cm<sup>2</sup>の下で測定した厚さをもつて表示する。

### 【0031】

【実施例1】ナイロン-6とポリオキシエチレンエーテル変性低密度ポリエチレンとを50:50にブレンドし紡糸して得た6デニール、51 mmの繊維をカードとクロスレーヤーによりウェブを作成しニードルパンチングを行い重量510 g/m<sup>2</sup>の繊維質基材を得た。これを160°Cの熱風オーブン中で加熱した後、冷却プレスロールでニップし見掛け密度0.30 g/cm<sup>3</sup>、厚さ1.70 mmとした。次いでハイドロジェンポリシロキサン水性分散液の0.7%液中に浸漬した後、スクイズロールで120%に含液量を調整しこれを130°Cで乾燥した。

【0032】つぎに、分子量1800のポリブチレンアジペート、分子量2050のポリテトラメチレンエーテルグリコール、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート及びエチレングリコールを反応させて得られたイソシアネートにもとづく窒素含有量が4.5%のポリウレタンエラストマー【高分子弹性体（A）】のジメチルホルムアミド溶液（濃度15%）を含浸し、15%のジメチルホルムアミド（以下DMFと略記する）水溶液中に浸漬し凝固させた後、40°Cの温水中で十分洗浄し繊維対ポリウレタンが60:40の含浸基材を得た。この基材のタテ及びヨコ方向にそれぞれ8%伸長した状態で110°Cの熱風乾燥機中で乾燥させた。ついでこの基材を85°Cのトルエン中で処理し、ポリエチレンを溶解解除去し90°Cの热水中に浸漬トルエンを除去し、この基材のタテ及びヨコ方向にそれぞれ5%伸長した状態で11

### Working Example.

[0028] Measurement of below-mentioned item is something which depends on the following method.

### [0029] (1) Volume degree of swelling

Film of thickness approximately 0.15 mm which consists of polymer elastomer (A) and polymer elastomer (B) is drawn up. piece of 10×10 cm it recovers from this film and measures the thickness. volume of this piece is designated as V<sub>0</sub>. You adjust treatment agent (F) which is used next and controlled temperature after doing description above you soak film which was drawn up in 30±2°C and measure size and thickness of film for second time after 10 min and seek volume and make V. volume degree of swelling is sought with next formula.

$$\text{Volume degree of swelling} = (V - V_0) \div V_0 \times 100$$

### [0030] (2) Substrate thickness

It indicates with thickness which was measured under load 150 g/cm<sup>2</sup>.

### [0031]

[Working Example 1] Nylon-6 and polyoxyethylene ether modified low density polyethylene blending to 50:50, spinning doing, it drew up web fiber of 6 denier and 51 mm which it acquires with card and cloth layer did needle punching and acquired the fibrous substrate of weight 510 g/m<sup>2</sup>. After heating this in hot air oven of 160°C, nip it did with the cooled press roll and made apparent density 0.30 g/cm<sup>3</sup> and thickness 1.70 mm. Next, after soaking in 0.7% liquid of hydrogen polysiloxane aqueous dispersion, containing liquid volume was adjusted 120% with squeeze roll and this was dried with the 130°C.

[0032] Next, polybutylene adipate of molecular weight 1800, polytetramethylene ether glycol of molecular weight 2050, nitrogen content which is based on isocyanate which reacting, acquires 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and ethyleneglycol impregnated dimethylformamide solution (concentration 15%) of polyurethane elastomer [polymer elastomer (A)] of 4.5%, soaked in dimethylformamide (DMF) below you briefly describe. aqueous solution of 15% and fully washed after solidification and in the warm water of 40°C and fiber anti-polyurethane acquired impregnated substrate of the 60:40. With length of this substrate and state which 8% elongation is made respectively transverse direction it dried in hot air dryer of 110°C. Next, it treated this substrate in toluene of 85°C, dissolution and removal did the polyethylene and removed dipping toluene in hot water of 90°C, with length

0°Cの熱風乾燥機中で繊維の平衡水分率以下に乾燥させた。

【0033】つぎにDMF：水=70：30に混合した処理液（F）を作成し、これに前記作成した複合繊維質基材を浸漬し、基材中の空気と置換し、これを回転平滑ロール上に導きスエーデン鋼で作製したドクターブレードで押さえつつ基材厚さの40%で絞り、ドクターブレードの出側ですぐポリウレタンエラストマー【高分子弹性体（B）】のジメチルホルムアミド溶液（濃度18%）を塗布し、15%のDMF水溶液中に浸漬し凝固させた後、40°Cの温水中で十分洗浄しポリウレタンエラストマーの被覆層が固形分で80g/m<sup>2</sup>のシートを得た。

【0034】ここで、高分子弹性体（B）であるポリウレタンエラストマーは、分子量1800のポリブチレンアジペート、分子量2050のポリテトラメチレンエーテルグリコール、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、エチレングリコールを反応させて得られたものであり、イソシアネート基にもとづく窒素含有量が4.0%である。

【0035】また、このときの処理剤（F）の複合繊維質基材中の含有量は100%であり、高分子弹性体（A）及び高分子弹性体（B）の体積膨潤度はそれぞれ25%、35%であった。

【0036】次に、分子量2020のポリヘキサメチレンカーボネートグリコール、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及び3, 3, 5-トリメチル-5-アミノメチルシクロヘキシルアミンを、トルエン：メチルエチルケトン：ジメチルホルムアミド=4:5:1の混合溶剤中で反応させて得られたポリウレタンエラストマー（含窒素量3.2%、100%伸長モジュラス30kg/m<sup>2</sup>）の10%溶液に、酸化チタンを0.5%添加均一混合して得た塗料をグラビアロールコーターにより固形分量で20g/m<sup>2</sup>塗布した。更にその表面に、分子量1200のポリヘキサメチレンカーボネートグリコール、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及びジアミノジシクロヘキシルメタンを反応させて得られたポリウレタンエラストマー（含窒素量5.5%、10%伸張モジュラス250kg/m<sup>2</sup>）の10%溶液にシリカ微粉末をつや調製剤として添加した塗料を固形分量で3g/m<sup>2</sup>塗布した。この基材を子牛革の表面模様をかたどったエンボスロールを用い150°Cで型押しした後、60°Cの温水中で飽和吸水させたのちタンブラー揉み機中100°Cで揉みを行いつつ乾燥を行った。

of this substrate and state which 5% elongation is made respectively transverse direction in hot air dryer of 110°C it dried below the equilibrium water content of fiber.

[0033] Next DMF : Water =70: Processing solution (F) which is mixed to 30 is drawn up, Description above conjugate fiber quality substrate which was drawn up is soaked in this, While air in substrate substituting, leading this on rotary smooth roll and holding down with doctor blade which it produces with the Sweden steel, with 40% of substrate thickness it applied dimethylformamide solution (concentration 18%) of polyurethane elastomer [polymer elastomer (B)] to drawing and doctor immediately with exit side of blade, soaked in DMF aqueous solution of 15% and fully washed after solidification and in warm water of 40°C and coating layer of polyurethane elastomer was solid component and sheet of 80 g/m<sup>2</sup> was acquired.

[0034] Here, polyurethane elastomer which is a polymer elastomer (B), polybutylene adipate of molecular weight 1800, polytetramethylene ether glycol of the molecular weight 2050, is something which reacting, acquires 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and the ethyleneglycol, nitrogen content which is based on isocyanate group is 4.0%.

[0035] In addition, content in conjugate fiber quality substrate of treatment agent (F) of this time was 100%, volume degree of swelling of polymer elastomer (A) and polymer elastomer (B) the respective 25%, was 35%.

[0036] Next, polyhexamethylene carbonate glycol of molecular weight 2020, 4,4'-dicyclohexyl methane diisocyanate and 3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl cyclohexylamine, reacting in the mixed solvent of toluene : methyl ethyl ketone : dimethylformamide =4:5:1, in 10% solution of polyurethane elastomer (nitrogen-containing quantitative 3.2%, 100% elongation modulus 30 kg/m<sup>2</sup>) which it acquires, the 0.5% addition uniform mixing doing titanium dioxide, 20 g/m<sup>2</sup> it applied the paint which it acquires with solids content with gravure roll coater. Furthermore polyhexamethylene carbonate glycol of molecular weight 1200, 3 g/m<sup>2</sup> it applied paint which adds silica fine powder in 10% solution of polyurethane elastomer (nitrogen-containing quantitative 5.5%, 10% drawing modulus 250 kg/m<sup>2</sup>) which reacting, acquires 4,4'-dicyclohexyl methane diisocyanate and diamino dicyclohexyl methane as sheen adjusting agent to surface, with the solids content. While this substrate with 150°C embossing after doing, in warm water of the 60°C saturating water absorption after doing, rubbing with 100°C in tumbler rubbing machine making use of embossing roll which surface pattern of calf leather is traced, it dried.

【0037】得られた基材は、タテ、ヨコ方向に6%収縮しており表面には微細なシボが生じており、皮革材料としてソフト性、外観の優れたものであり、かつ層間剥離強度3.0kg/cmで実用強度に優れたものであった。

【0038】

【実施例2】ナイロン-6とソジウムスルホイソフタレートを酸成分に対して5モル%共重合させたポリエチレンテレフタレートを複合紡糸し、ナイロン成分とポリエステル成分が0.2デニールのクサビ型に24分割に張り合わされた断面形状の中空分割型繊維を得た。これを51mmにカットし、カード、ニードルロッカーで処理し重量610g/m<sup>2</sup>の繊維質基材を得た。ついでハイドロジエンポリシロキサン水性分散液の0.7%液中に浸漬した後、スクイズロールで120%に含液量を調整しこれを130°Cの加熱ロールと60メッシュのステンレスネットとを有するベルト加圧機で処理し、厚さ2.03mm、見掛密度0.3g/cm<sup>3</sup>の繊維質基材を得た。

【0039】つぎに、該繊維質基材を、分子量2050のポリテトラメチレンエーテルグリコール、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート及びエチレングリコールを反応させて得られたイソシアネート基にもとづく窒素含有量が4.5%のポリウレタンエラストマー【高分子弾性体（A）】のジメチルホルムアミド溶液（濃度6%）を含浸し、水中に浸漬し、凝固させた後、40°Cの温水中で十分洗浄し繊維対ポリウレタンが90:10の含浸基材を得た。この基材を水酸化ナトリウムの5%、90°C溶液中でポリエステル成分を溶解除去しアルカリを洗浄、中和した後、再びハイドロジエンポリシロキサン水性分散液の0.7%液中に浸漬し、スクイズロールで150%に含液量を調整しこれを130°Cに加熱された熱シリンダーと60メッシュのステンレスネットとを有するベルト加圧機で乾燥させ重さ320g/m<sup>2</sup>、厚さ1.07mm、見掛密度0.3g/cm<sup>3</sup>繊維質基材を得た。

【0040】つぎに分子量1800のポリブチレンアジペート、分子量2050のポリテトラメチレンエーテルグリコール、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート及びエチレングリコールを反応させて得られたイソシアネート基にもとづく窒素含有量が4.5%のポリウレタンエラストマー【高分子弾性体（A）】のジメチルホルムアミド溶液（濃度15%）を含浸し、15%のDMF水溶液中に浸漬し凝固させた後、40°Cの温水中で十分洗浄し繊維対ポリウレタンが70:30の含浸基材

[0037] 6% we contract substrate which it acquires, in length and the transverse direction and microscopic emboss occurs in surface, it was something where the softness and external appearance are superior as leather material it was something which at same time in delamination strength 3.0 kg/cm is superior in practical strength.

[0038]

[Working Example 2] Nylon -6 and sodium sulfo isophthalate 5 mole% polyethylene terephthalate which is copolymerized themulticomponent spinning is done vis-a-vis acid component, hollow split type fiber of cross section shape which the nylon component and polyester component in wedge type of 0.2 denier stretch in 24-partand can be brought together was acquired. It cut off this in 51 mm, treated with card and and needle locker acquired fibrous substrate of weight 610 g/m<sup>2</sup>. Next, after soaking in 0.7 % liquid of hydrogen polysiloxane aqueous dispersion, you adjusted thecontaining liquid volume 120 % with squeeze roll and this you treated withthe belt pressurized apparatus which possesses with heated roll of 130 °C and stainless steel mesh of the 60 mesh, acquired fibrous substrate of thickness 2.03 mm and apparent density 0.3 g/cm<sup>3</sup>.

[0039] Next, said fibrous substrate, polytetramethylene ether glycol of molecular weight 2050, nitrogen content which is based onthe isocyanate group which reacting, acquires 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and ethyleneglycol impregnatedthe dimethylformamide solution (concentration 6 %) of polyurethane elastomer [polymer elastomer (A)] of 4.5 %, soaked in underwater, fullywashed after solidification and in warm water of 40 °C and fiberanti- polyurethane acquired impregnated substrate of 90:10. This substrate 5 % of sodium hydroxide, dissolution and removal it did polyester component in the90 °C solution and washing and after neutralizing alkali, it soaked again inthe 0.7 % liquid of hydrogen polysiloxane aqueous dispersion, adjusted containing liquid volume 150 % withthe squeeze roll and this it dried with belt pressurized apparatus which possesses stainless steel meshof hot cylinder and 60 mesh which are heated to 130 °C acquired theweight 320 g/m<sup>2</sup>, thickness 1.07 mm and apparent density 0.3 g/cm<sup>3</sup> fibrous substrate.

[0040] Next polybutylene adipate of molecular weight 1800, polytetramethylene ether glycol of molecular weight 2050, nitrogen content whichis based on isocyanate group which reacting, acquires 4,4'- diphenylmethane diisocyanate and ethyleneglycolimpregnated dimethylformamide solution (concentration 15 %) of polyurethane elastomer [polymer elastomer (A)] of 4.5 %, soaked in DMF aqueous solutionof 15 % and fully washed after solidification and in warm water of the 40 °C and fiber anti- polyurethane acquired impregnated

を得た。

【0041】ついでこの基材をDMF：水=65：35の処理剤（F）に浸漬し、実施例1と同じドクターブレードを用い、基材厚さの55%で圧縮した後、すぐに分子量2050のポリテトラメチレンエーテルグリコール、4、4'—ジフェニルメタンジイソシアネート、エチレングリコールを反応させて得られたイソシアネートにもとづく窒素含有量が4.0%のポリウレタンエラストマー【高分子弹性体（B）】のジメチルホルムアミド溶液（濃度18%）を塗布し、15%のDMF水溶液中に浸漬し凝固させた後、40°Cの温水中で十分洗浄し繊維対ポリウレタンエラストマーの被覆層が固形分で80g/m<sup>2</sup>のシートを得た。この時処理剤（F）の複合繊維質基材中の含有量は120%であり、高分子弹性体（A）及び高分子弹性体（B）の体積膨潤度はそれぞれ23%、34%であった。

【0042】次に分子量2020のポリヘキサメチレンカーボネートグリコール、4、4'—ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及び3,3,5—トリメチル—5—アミノメチルシクロヘキシルアミンを、トルエン：メチルエチルケトン：ジメチルホルムアミド=4:5:1の混合溶剤中で反応させて得られたポリウレタンエラストマー（含窒素量3.2%、100%伸張モジュラス30kg/m<sup>2</sup>）の10%溶液に、酸化チタンを0.5%添加均一混合して得た塗料をグラビアロールコーティングにより固形分量で20g/m<sup>2</sup>塗布した。更にその表面上に、分子量1200のポリヘキサメチレンカーボネートグリコール、4、4'—ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及びジアミノジシクロヘキシルメタンを反応させて得られたポリウレタンエラストマー（含窒素量5.5%、10%伸張モジュラス250kg/m<sup>2</sup>）の10%溶液にシリカ微粉末をつや調製剤として添加した塗料を固形分量で3g/m<sup>2</sup>塗布した。この基材を子牛革の表面模様をかたどったエンボスロールを用い150°Cで型押しした。

【0043】得られた基材は表面には微細なシボが生じており、層間剥離強度2.8kg/cmで実用強度に優れたものであった。|

#### 【0044】

【比較例1】実施例1において、処理剤（F）で基材を処理することなく高分子弹性体（B）の溶液を塗付する以外は実施例1と同じ条件で処理した。得られた基材は水浸し凝固する際、高分子弹性体（B）と基材の界面に空気が集まり高分子弹性体（B）の被覆層に風船状の浮きが生じた。

substrate of 70:30.

[0041] This substrate is soaked next in treatment agent (F) of DMF : water =65:35, Same doctor blade as Working Example 1 to use, After compressing with 55 % of substrate thickness, immediately polytetramethylene ether glycol of molecular weight 2050, nitrogen content which is based on isocyanate which reacting,acquires 4,4'- diphenylmethane diisocyanate and ethyleneglycol applied dimethylformamide solution (concentration 18 %) of polyurethane elastomer [polymer elastomer (B)] of the 4.0 %, soaked in DMF aqueous solution of 15 % and fully washed after the solidification and in warm water of 40 °C and coating layer of fiber anti-polyurethane elastomer was solid component and sheet of 80 g/m<sup>2</sup> was acquired. This time content in conjugate fiber quality substrate of treatment agent (F) was the 120 %, volume degree of swelling of polymer elastomer (A) and polymer elastomer (B) respective 23 %, wasthe 34 %.

[0042] Polyhexamethylene carbonate glycol of molecular weight 2020, 4,4'- dicyclohexyl methane diisocyanate and 3,3,5 - trimethyl -5- aminomethyl cyclohexylamine, reacting next in the mixed solvent of toluene : methylethylketone : dimethylformamide =4:5:1, in 10 % solution of polyurethane elastomer (nitrogen-containing quantitative 3.2 %, 100 % drawing modulus 30 kg/m<sup>2</sup> ) which it acquires, the 0.5 % addition uniform mixing doing titanium dioxide, 20 g/m<sup>2</sup> it applied the paint which it acquires with solids content with gravure roll coater . Furthermore polyhexamethylene carbonate glycol of molecular weight 1200, 3 g/m<sup>2</sup> it applied paint which adds silica fine powder in 10 % solution of polyurethane elastomer (nitrogen-containing quantitative 5.5 %, 10 % drawing modulus 250 kg/m<sup>2</sup> ) which reacting,acquires 4 \* 4'- dicyclohexyl methane diisocyanate and diamino dicyclohexyl methane as sheen adjusting agent to surface, with the solids content. This substrate embossing was done with 150 °C making use of embossing roll which surface pattern of calf leather is traced.

[0043] It was something which as for substrate which it acquires microscopic emboss occurs in surface, in delamination strength 2.8 kg/cm is superior in practical strength.

#### [0044]

[Comparative Example 1] Coating other than doing solution of polymer elastomer (B), was treated with the same condition as Working Example 1 in Working Example 1, without treating substrate with treatment agent (F). as for substrate which is acquired when soaking + solidification doing, air got together in interface of polymer elastomer (B) and substrate and floating of sailboat shape occurred in coating layer of polymer elastomer (B).

【比較例2】実施例1において、処理剤（F）で処理した後、ドクターブレードの圧縮を基材の95%で実施すること以外は実施例1と同じ条件で処理した。得られたシートの層間剥離強度は1.2 kg/cmで実用強度を満たさないものであった。

【実施例3】ナイロン-6とポリオキシエチレンエーテル変性低密度ポリエチレンとを50:50にブレンドし、糸して得た6デニール、51mmの繊維をカードとクロスレーヤーによりウェブを作成しニードルパンチングを行い、重量510 g/m<sup>2</sup>の繊維質基材を得た。これを160°Cの熱風オーブン中で加熱した後、冷却プレスロールでニップし見掛け密度0.30 g/cm<sup>3</sup>、厚さ1.70mmとした。

【0047】つぎに分子量1800のポリブチレンアジペート、分子量2050のポリテトラメチレンエーテルグリコール、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、エチレングリコールを反応させて得たイソシアネートにもとづく窒素含有量が4.5%のポリウレタンエラストマー【高分子弹性体（A）】のジメチルホルムアミド溶液（濃度15%）を含浸し15%のジメチルホルムアミド（以下DMFと略記する）水溶液中に浸漬し凝固させた後40°Cの温水中で十分洗浄し、さらに110°Cの熱風乾燥機中で乾燥させた。得られたシートは繊維対ポリウレタン樹脂が60:40であった。ついでこの基材を85°Cのトルエン中で処理し、ポリエチレンを溶解除去し90°Cの熱水中に浸漬トルエンを除去し110°Cの熱風乾燥機中で繊維の平衡水分率以下に乾燥させた。

【0048】つぎにDMF:水=70:30に混合した処理液（F）を作成し、これに前記作成した複合繊維質基材を浸漬し、基材中の空気と置換し、これを回転平滑ロール上に導きスエーデン鋼で作製したドクターブレードで押さえつつ基材厚さの40%で絞り、ドクターブレードの出側で直ぐ分子量1800のポリブチレンアジペートと分子量2050のポリテトラメチレンエーテルグリコール、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、エチレングリコールを反応させて得たイソシアネート基にもとづく窒素含有量が4.0%のポリウレタンエラストマー【高分子弹性体（B）】のジメチルホルムアミド溶液（濃度18%）を塗布し、15%のDMF水溶液中に浸漬し凝固させた後40°Cの温水中で十分洗浄し、ポリウレタンエラストマーの被覆層が固形分で80 g/m<sup>2</sup>のシートを得た。このときの処理剤（F）の複合繊維質基材中の含有量は12.0%であった。|

[Comparative Example 2] In Working Example 1, after treating with treatment agent (F), other than thing which executes compression of doctor blade with 95% of the substrate treated with same condition as Working Example 1. delamination intensity of sheet which is acquired was something which does not fill up practical strength with 1.2 kg/cm.

[Working Example 3] Nylon -6 and polyoxyethylene ether modified low density polyethylene blending to 50:50, spinning doing, it drew up web fiber of 6 denier and 51 mm which it acquires with card and cloth layer did needle punching and acquired the fibrous substrate of weight 510 g/m<sup>2</sup>. After heating this in hot air oven of 160 °C, nip it did with the cooled press roll and made apparent density 0.30 g/cm<sup>3</sup> and thickness 1.70 mm.

[0047] Next polybutylene adipate of molecular weight 1800, polytetramethylene ether glycol of molecular weight 2050, nitrogen content which is based on isocyanate which reacting, acquires 4,4'- diphenylmethane diisocyanate and ethyleneglycol impregnated dimethylformamide solution (concentration 15%) of polyurethane elastomer [polymer elastomer (A)] of 4.5% and soaked in the dimethylformamide (DMF below you briefly describe.) aqueous solution of 15% and fully washed in warm water of the 40 °C after solidification and furthermore dried in hot air dryer of 110 °C. sheet which is acquired fiber anti- polyurethane resin was the 60:40. Next, it treated this substrate in toluene of 85 °C, dissolution and removal did the polyethylene and removed dipping toluene in hot water of 90 °C and in hot air dryer of 110 °C dried below equilibrium water content of fiber.

[0048] Next DMF : Water = 70: While drawing up processing solution (F) which is mixed to 30 and description above soaking conjugate fiber quality substrate which was drawn up in this and the air in substrate substituting and leading this on rotary smooth roll and holding down with doctor blade which it produces with Sweden steel with 40% of substrate thickness immediately with exit side of drawing doctor blade the polybutylene adipate of molecular weight 1800 and polytetramethylene ether glycol of molecular weight 2050, nitrogen content which is based on isocyanate group which reacting, acquires the 4,4'- diphenylmethane diisocyanate and ethyleneglycol applied dimethylformamide solution (concentration 18%) of polyurethane elastomer [polymer elastomer (B)] of 4.0% and soaked in DMF aqueous solution of 15% and fully washed in warm water of the 40 °C after solidification and coating layer of polyurethane elastomer was

solid component and the sheet of 80 g/m<sup>2</sup> was acquired. content in conjugate fiber quality substrate of treatment agent (F) of this time was the 120 %.

【0049】次に、分子量2020のポリヘキサメチレンカーボネートグリコール、4, 4'—ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及び3, 3, 5—トリメチル—5—アミノメチルシクロヘキシルアミンを、トルエン：メチルエチルケトン：ジメチルホルムアミド=4:5:1の混合溶剤中で反応させて得られたポリウレタンエラストマー（含窒素量3.2%、100%伸長モジュラス30 kg/m<sup>2</sup>）の10%溶液に酸化チタンを0.5%添加均一混合して得た塗料をグラビアロールコーテーにより固形分量で20 g/m<sup>2</sup>塗布、更にその表面に分子量1200のポリヘキサメチレンカーボネートグリコール、4, 4'—ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ジアミノジシクロヘキシルメタンを反応させて得られたポリウレタンエラストマー（含窒素量5.5%、10%伸張モジュラス250%）の10%溶液にシリカ微粉末をつや調製剤として添加した塗料を固形分量で3 g/m<sup>2</sup>塗布した。この基材を子牛革の表面模様をかたどったエンボスロールを用い150°Cで型押しした後、60°Cの温水中で飽和吸水させたのちタンブラー揉み機中100°Cで揉みを行いつつ乾燥を行った。

【0050】得られた基材は風合はやや硬さがあるが腰のあるシートであり、層間剥離強力2.8 kg/cmで靴材料として好ましいものであった。

[0049] To next, polyhexamethylene carbonate glycol of molecular weight 2020, 4,4'- dicyclohexyl methane diisocyanate and 3,3,5- trimethyl -5- aminomethyl cyclohexylamine, Reacting in mixed solvent of toluene : methylethylketone : dimethylformamide =4:5:1, 0.5 % addition uniform mixing doing the titanium dioxide in 10 % solution of polyurethane elastomer ( nitrogen-containing quantitative 3.2 %, 100 % elongation modulus 30 kg/m<sup>2</sup> ) which it acquires paint which it acquires with solids content 20 g/m<sup>2</sup> application, furthermore polyhexamethylene carbonate glycol of the molecular weight 1200, 3 g/m<sup>2</sup> it applied paint which adds silica fine powder in the 10 % solution of polyurethane elastomer ( nitrogen-containing quantitative 5.5 %, 10 % drawing modulus 250 % ) which reacting, acquires 4,4'- dicyclohexyl methane diisocyanate and diamino dicyclohexyl methane as sheen adjusting agent to surface with solids content with gravure roll coater. While this substrate with 150 °C embossing after doing, in warm water of the 60 °C saturating water absorption after doing, rubbing with 100 °C in tumbler rubbing machine making use of embossing roll which surface pattern of calf leather is traced, it dried.

[0050] As for substrate which it acquires as for texture a little there is a hardness, but it was a stiff sheet, it was desirable ones with interlayer peel strength 2.8 kg/cm as the shoes material.